

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 764 690 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.03.1997 Patentblatt 1997/13

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 63/00**, C08G 59/68,
C08G 59/24, C09D 163/00,
C09J 163/00

(21) Anmeldenummer: 96110294.4

(22) Anmeldetag: 26.06.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: 19.09.1995 DE 19534664

(71) Anmelder: **THERA Patent GmbH & Co. KG**
Gesellschaft für industrielle Schutzrechte
D-82229 Seefeld (DE)

(72) Erfinder:
• **Eckhardt, Gunther, Dr.**
82346 Frieding (DE)
• **Somnitz, Ursula**
82362 Weilheim (DE)

(74) Vertreter: **Bunke, Holger, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.**
Prinz & Partner
Manzingerweg 7
81241 München (DE)

(54) **Lichtinitiiert kationisch härtende, dauerflexible Epoxidharzmasse und ihre Verwendung**

(57) Es wird eine lichtinitiiert kationisch härtende, dauerflexible Epoxidharzmasse und ihre Verwendung für das Verkleben, Vergießen, Abdichten und Beschichten beschrieben, die besteht aus

(A) 5 bis 95 % mindestens einer cycloaliphatische Epoxidgruppen enthaltenden Verbindung,

(B) 1 bis 90 % mindestens eines Polyols mit Molmassen von 200 bis 8000 g/mol und OH-Äquivalentmassen von 60 bis 5000 g/mol,

(C) 0,01 bis 10 % eines Metalloceniumsalzes,

(D) 0,001 bis 10 % eines oxidativen Beschleunigers,

(E) 0,5 bis 30 % eines Polyvinylacetals,

jeweils bezogen auf 100 Masseteile, wobei zusätzlich gegebenenfalls übliche Modifikatoren enthalten sein können. Die Massen zeichnen sich durch hohe Reaktivität und Flexibilität aus, sie lassen sich auch in dickeren Schichten sicher aushärten und verspröden auch bei längerer Lagerung kaum.

EP 0 764 690 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft lichtinitiiert kationisch härtende, dauerflexible Epoxidharzmassen und ihre Verwendung für das Verkleben, Vergießen, Abdichten und Beschichten von Substraten.

5 Insbesondere betrifft die Erfindung flexibilisierte Epoxidharzmassen, die eine sehr hohe Reaktivität aufweisen, auf Kunststoffen, Glas sowie Metallen eine sehr gute Haftung besitzen und nach der Aushärtung eine hohe Flexibilität bei Lagerung unter erhöhten Temperaturen beibehalten.

Die Anwendung von Epoxidharzen für das Verkleben, Vergießen, Abdichten und Beschichten ist seit langem bekannt. Epoxidharze zeichnen sich durch eine hohe Kohäsion und ein sehr gutes Adhäsionsvermögen auf einer Viel-
10 zahl von Substraten aus.

Zur Herstellung von Epoxidharzmassen werden im allgemeinen aromatische oder cycloaliphatische, mindestens bifunktionelle Epoxide verwendet, die zusammen mit üblichen Härterkomponenten wie Aminen, Aminoamiden, Carbonsäureanhydriden im Zuge einer Polyaddition zu meist hartelastischen bis spröden Materialien mit relativ hohem Elastizitätsmodul härten.

15 Auch die durch kationische Polymerisation von cycloaliphatischen oder aromatischen bzw. aliphatischen Epoxidharzen zugänglichen Polyethermassen zeichnen sich durch hohe Sprödigkeit aus. Für viele Anwendungen ist eine Flexibilisierung der Epoxidharzmassen notwendig.

Bei den durch Polyaddition aushärtenden Epoxidharzmassen ist eine Flexibilisierung mit kautschukartigen Prepolymeren üblich. So wird in der US-PS 3 678 131 vorgeschlagen, den Harzmassen Umsetzungsprodukte von Carboxylgruppen-haltigen Butadien/Acrylnitril-Copolymeren mit Polyepoxiden zuzusetzen. Auch in der US-PS 3 947 522 wird vorgeschlagen, Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit endständigen Epoxidgruppen als Flexibilisierungsmittel zu verwenden. Der Einsatz dieser Flexibilisierungsmittel in kationisch härtenden Epoxidharzmassen führt jedoch zu einer starken Verringerung der Reaktivität dieser Massen und zu unbrauchbaren Polymerisaten.

25 Weiterhin ist vorgeschlagen worden, Flexibilisatoren für Epoxidharzmassen herzustellen durch Umsetzung von säuremodifizierten Polyestern oder Polyethern mit Epoxidharzen und insbesondere mit cycloaliphatischen Diepoxidharzen.

So beschreibt die japanische Patentveröffentlichung 59-030817 flexibilisierte Epoxidharze, wobei der Flexibilisator durch mehrstufige Umsetzung von Polycaprolactonen mit Dicarbonsäuren und deren anschließende Umsetzung mit cycloaliphatischen Epoxidharzen erhalten wird.

30 Die EP-A-O 467 258 beschreibt eine copolymerisierbare Zusammensetzung, die im wesentlichen aus mit endständigen Epoxidgruppen modifizierten Polyethern besteht sowie die Verwendung dieser copolymerisierbaren Zusammensetzung zur Plastifizierung, Elastifizierung und Flexibilisierung von Epoxidharzen. Diesen flexibilisierten, kationisch härtenden Epoxidharzmassen mit einem Flexibilisator auf der Grundlage von mit endständigen Epoxidgruppen modifizierten Polyestern oder Polyethern haftet der Nachteil an, daß sie zu einer nachträglichen Versprödung neigen. Hierbei tritt der Versprödungsprozeß oft erst nach einer längeren Lager- bzw. Gebrauchszeit ein und kann zum Versagen einer ursprünglich ausreichend flexibilisierten Epoxidharzmasse führen.

In den US-PS 4 256 828 und 4 231 951 sind photopolymerisierbare Zusammensetzungen beschrieben, die cycloaliphatische Epoxide, organische Materialien mit einer Hydroxylfunktionalität sowie photosensitive aromatische Substanzen, wie Triarylsulfonium-Komplexsalze oder Diaryl-Iodonium-Salze mit halogenhaltigen komplexen Anionen
40 enthalten. Nachteilig bei der Anwendung dieser Zusammensetzungen ist der Umstand, daß eine ausreichende Aushärtung der Zusammensetzungen nur mit Licht einer Wellenlänge unter 380 nm, insbesondere im UV-A- und UV-B-Bereich, erreicht werden kann, und die sichere Aushärtung dickerer Schichten, wie sie beispielsweise für Vergußanwendungen notwendig sind, nicht gelingt.

Aus EP-B1-O 119 425 sind photopolymerisierbare Beschichtungsmassen auf Basis von Epoxidharzen bekannt,
45 die aus

a) einem cycloaliphatischen Diepoxidharz, beispielsweise 3,4-Epoxy-cyclo-hexylmethyl-3'4'-epoxycyclohexancarboxylat,

50 b) einem Polyol, wie beispielsweise einem Polyalkylenoxidgruppen enthaltenen Polyetherpolyol,

c) einem cycloaliphatischen Monoepoxid und einem Photoinitiator

bestehen.

55 Mit den dort beschriebenen Massen läßt sich zwar eine gewisse Erhöhung der Flexibilität der ausgehärteten Harze erreichen, allerdings neigen diese beschriebenen Massen bei Lagerung unter tieferen Temperaturen wie beispielsweise 0 bis 10°C zum Ausfallen von Bestandteilen der Zusammensetzung, was mit großen Verarbeitungsproblemen verbunden ist.

Außerdem entstehen bei der Aushärtung dieser Zubereitungen in dünnen Schichten bzw. in Randbereichen von

Verklebungen deutliche Kräuselungseffekte der Oberfläche, was neben einer Minderung des optischen Eindrucks der Verklebung bzw. Beschichtung mit einer deutlichen Verringerung der Haftfestigkeit sowie mit Veränderungen des optischen Verhaltens (Lichtbrechung, Farbveränderungen) verbunden ist.

Die EP-A-0 221 559 beschreibt photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend cycloaliphatische Epoxide, ein von Alkylenoxiden abgeleitetes Polyol mit einer Molmasse im Bereich von 2000 bis 4500 g/mol und einen Photoinitiator. Die Anwendung der beschriebenen Massen erfolgt im Bereich des Beschichtens von Holz, Papier, Metall und Plastikmassen in sehr dünnen Schichten. Für Anwendungen des Verklebens und Vergießens zeigen diese Zusammensetzungen eine zu geringe und inhomogene Reaktivität, verbunden mit einem hohen Anteil an extrahierbaren Bestandteilen in den ausgehärteten Massen.

In der DE-OS 43 24 322 werden flexibilisierte, lichtinitiiert härtende Epoxidharzmassen beschrieben, die sich durch eine gute Lagerbeständigkeit auch bei Temperaturen von 0 bis 10°C auszeichnen, unter dem Einfluß von sichtbarem Licht zu dauerhaft flexiblen Massen aushärten, einen geringen Anteil von flüchtigen und/oder extrahierbaren Bestandteilen aufweisen und nicht zu gekräuselten Oberflächen der ausgehärteten Massen führen.

Diese bekannten Epoxidharzmassen lassen sich unter der Einwirkung sichtbaren Lichtes zu dauerhaft flexiblen Massen aushärten, sie besitzen einen geringen Anteil an flüchtigen und/oder extrahierbaren Bestandteilen, härten unter Beibehaltung glatter Oberflächen aus und zeichnen sich durch eine gute Lagerbeständigkeit auch bei niedrigen Temperaturen im Bereich zwischen 0 und 10°C aus. Nachteilig bei diesen Massen ist der Umstand, daß nur relativ geringe Flexibilisierungsgrade erreicht werden können.

In der US-PS 4 593 051 werden photopolymerisierbare Zubereitungen beschrieben, die Epoxidharze mit zwei oder mehr Epoxidharzgruppen, eine polymere organische Verbindung mit mehreren Aktivwasserstoffgruppen und einen Photoinitiator enthalten. Diese polymere organische Verbindung mit Aktivwasserstoffgruppen stellt eine Polymer/Polyol-Dispersion dar, die erhalten wird durch radikalische Polymerisation von Acrylnitril oder Gemischen von Acrylnitril mit Styrol in einem organischen Polyol, wie beispielsweise Alkylenoxid-Addukten von Polyhydroxyalkanen.

Die US-PS 5 328 940 beschreibt eine strahlungshärtbare Zubereitung, die eine Epoxyverbindung, einen Photoinitiator und ein hydroxyfunktionelles Polyurethan mit Molmassen von 300 bis 10.000 g/mol, wobei das Verhältnis von Epoxygruppen zu Hydroxygruppen im Bereich von 1:1 bis 20:1 variieren kann, enthält.

Nachteilig bei den vorstehend beschriebenen Zubereitungen mit hydroxylhaltigen Verbindungen ist eine Verringerung der Aushärtegeschwindigkeit insbesondere bei relativ niedrigen Aushärtetemperaturen, meist verbunden mit einem geringen Umsetzungsgrad. Diese negativen Erscheinungen werden möglicherweise durch die Verwendung von Photoinitiatoren, die nur im Wellenlängenbereich unter 380 nm absorbieren, verstärkt.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, lichtinitiiert kationisch härtende, flexible Massen vorzuschlagen, die sich durch eine hohe Reaktivität auszeichnen, die Einstellung hoher Flexibilisierungsgrade sowie die Erzielung hoher Umsetzungsgrade ermöglichen, die sich auch in dickeren Schichten sicher aushärten lassen und die bei Lagerung auch unter erhöhten Temperaturen keine oder nur eine geringe Versprödung zeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine lichtinitiiert kationisch härtende, dauerflexible Epoxidharzmasse gelöst, die besteht aus

(A) 5 bis 95 Masseteilen mindestens einer cycloaliphatische Epoxidgruppen enthaltenden Verbindung,

(B) 1 bis 90 Masseteilen mindestens eines Polyols mit Molmassen von 200 bis 8000 g/mol und OH-Äquivalentmassen von 60 bis 5000 g/mol, ausgewählt aus der aus Polyesterpolyolen, Polycarbonatpolyolen und Polybutadienpolyolen bestehenden Gruppe,

(C) 0,01 bis 10 Masseteilen eines Metalloceniumsalses mit einem komplexen Anion, das die gleiche oder eine geringere Nucleophilie als das Hexafluoroantimonat-Anion besitzt,

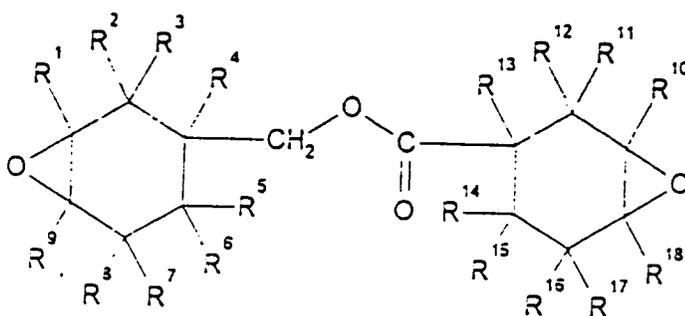
(D) 0,001 bis 10 Masseteilen eines oxidativen Beschleunigers,

(E) 0,5 bis 30 Masseteilen eines Polyvinylacetals mit einer Molmasse von 5000 bis 100.000 g/mol und OH-Äquivalentmassen von 50 bis 5000,

(F) 0 bis 60 Masseteilen von Modifikatoren, ausgewählt aus der Gruppe der Füllstoffe, Farbstoffe, Stabilisatoren, Komplexbildner, Inhibitoren, Initiatoren, Thixotropiermittel und Verdickungsmittel,

wobei die Summe aller Bestandteile 100 Masseteile beträgt.

Die cycloaliphatische Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente (A) werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe (1) der Diepoxide cycloaliphatischer Ester der allgemeinen Struktur



wobei die Substituenten R^1 bis R^{18} gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, Alkyl oder Aryl bedeuten, (2) der Produkte der Umsetzung von epoxidierten Cyclohexanderivaten des Alkohol- und Säuretyps mit aliphatischen Dicarbonsäuren oder Diolen sowie (3) der cycloaliphatisch substituierten Dioxyspiroalkane.

Besonders bevorzugt eingesetzte cycloaliphatische Diepoxidverbindungen sind 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3', 4'-epoxycyclohexylcarboxylat und 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxyspiro(5.5)-undecan.

Diese und andere erfindungsgemäß einsetzbare cycloaliphatische Diepoxide sind beispielsweise in der EP-B-0 119 425 beschrieben, auf die hiermit vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden cycloaliphatische Epoxy-Silane und insbesondere 3,4-Epoxycyclohexylethyltrimethoxysilan in einem Massenverhältnis von 1:5 bis 1:300 und besonders bevorzugt 1:50 bis 1:200, bezogen auf die cycloaliphatischen Diepoxidharze, eingesetzt. Diese Silane können in einer vollständig oder partiell hydrolysierten Form verwendet werden.

Die erfindungsgemäß als Flexibilisierungsmittel eingesetzte Komponente (B) weist Molmassen von 200 bis 8000 g/mol und eine Polyolgrundstruktur auf. Als Flexibilisierungsmittel entsprechend Komponente (B) können Polyesterpolyole eingesetzt werden, wie sie beispielsweise durch Polykondensation aus niedermolekularen Polyolen und Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydriden hergestellt werden können.

Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse werden von der Firma Hüls unter der Bezeichnung "Dynacoll ..." vertrieben. Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen solche Polyesterpolyole verwendet, die Molmassen von 1000 bis 5000 g/mol und Hydroxyl-Äquivalentmassen von 500 - 2000 besitzen.

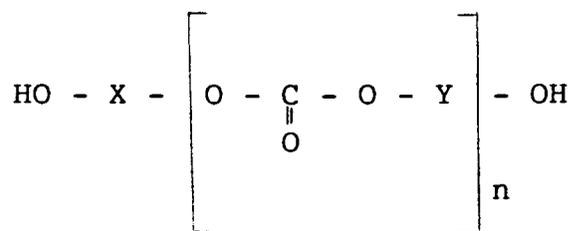
Mit besonderem Vorzug können solche Polyesterpolyole eingesetzt werden, wie sie durch katalysierte Reaktionen von Caprolacton mit unterschiedlichen Starteralkoholen zugänglich sind.

Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse werden von der Firma UCC unter der Bezeichnung "Tone..." oder von der Firma Daicel unter der Bezeichnung "Placel..." vertrieben.

Als Polyesterpolyole werden bevorzugt Polycaprolactontriole mit Molmassen von 200 bis 1000 g/mol und Polycaprolactondiole mit Molmassen von 300 bis 2000 g/mol verwendet.

Die Verwendung von Polycarbonatpolyolen als Komponente (B) führt zu flexiblen ausgehärteten Massen mit verringelter Wasseraufnahmefähigkeit.

Bevorzugt werden Polycarbonatdiole mit Molmassen von 400 bis 2000 g/mol und der allgemeinen Struktur



eingesetzt, wobei X und Y gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Alkylen, Arylen, Alkarylen, Aralkylen oder Polyoxyalkylen bedeuten und n Werte zwischen 1 und 50, vorzugsweise zwischen 1 und 20 besitzt.

Die als Komponente (B) verwendbaren Polybutadiendiole stellen Homopolymerisate des Butadiens dar, die mit OH-Gruppen terminiert sind, Molmassen von 500 bis 5000 g/mol aufweisen und einen hohen Gehalt an Doppelbindungen mit einer von den Herstellungsbedingungen abhängigen Verteilung zwischen Transvinylen-, Cisvinylen- und Vinyl-

gruppen besitzen. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse werden von der Firma Atochem unter der Bezeichnung "Poly bd..." vertrieben. Durch partielle Epoxidierung der Doppelbindungen und bevorzugt der Vinylgruppen sind Polybutadiendiole zugänglich, die mittelständige aliphatische Epoxygruppen und Epoxyäquivalentmassen von 200 bis 1000 und bevorzugt 250 bis 600 besitzen.

5 Diese epoxidierten Polybutadiendiole können mit Vorteil als Flexibilisierungsmittel in den erfindungsgemäßen Zubereitungen ggf. zusammen mit nicht epoxidierten Polybutadiendiolen eingesetzt werden.

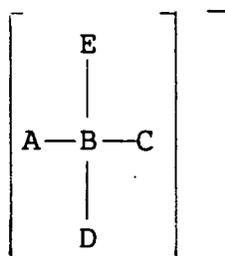
Für die Einstellung des Eigenschaftsbildes kann es zweckmäßig sein, Polyole unterschiedlicher mittlerer Molmasse und unterschiedlicher Struktur für die Flexibilisierung einzusetzen; auf diese Weise können beispielsweise der Grad der Flexibilisierung, die Reaktivität, die Viskosität und das Anfließverhalten eingestellt werden.

10 Als Photoinitiatoren gemäß Komponente (C) werden Metalloceniumsalze mit einem komplexen Anion eingesetzt, das die gleiche oder eine geringere Nucleophilie als das Hexafluoroantimonat-Anion besitzt.

Das Metallocenium-Kation kann in sehr unterschiedlicher Weise aufgebaut sein, wie es beispielsweise in der EP-A-0542716 dargestellt ist. Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Massen ist es zweckmäßig, solche Kationen auszuwählen, die bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 280 bis 550 nm unter Bildung von Lewis-Säuren oder Brönsted-Säuren zerfallen. Diese Bedingung kann durch Metallocenium-Verbindungen mit Eisen oder Titan als Zentralatom in technisch nutzbarer Weise erfüllt werden. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen werden Ferrocenium-Verbindungen bevorzugt.

Neben dem Hexafluoroantimonat-Anion kommen komplexe Borat-Anionen der allgemeinen Struktur

20



25

30

in Betracht, wobei die Substituenten A, E, C, D, gleich oder verschieden sein können und Aryl-, Perfluoroaryl-, Fluor-, -O-Alkylen-OH oder -O-Alkylen-COOH bedeuten.

Ein bevorzugt verwendetes Anion ist das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Die als Photoinitiator (Komponente C) erfindungsgemäß eingesetzten Ferroceniumhexafluoroantimonate werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gew.-%, der Epoxidharzmasse verwendet. Ganz besonders bevorzugt ist das $\eta^{5-2,4}$ -Cyclopentadien-1-yl)-[(1,2,3,4,5,6, η)-(1-methylethyl)-benzol]-eisen(1+)-hexafluoroantimonat (1-).

Als Beschleuniger (Komponente D) können Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden Hydroperoxide verwendet. Als besonders bevorzugter Beschleuniger kommt Cumolhydroperoxid in etwa 70 - 90 %iger Lösung in Cumol zum Einsatz.

Das Massenverhältnis zwischen Ferroceniumhexafluoroantimonat und Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1:0,001 bis 1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1:0,1 bis 1:6 und besonders bevorzugt von 1:0,5 bis 1:4 verwendet.

Mit dem als Komponente (E) den erfindungsgemäßen Massen zuzusetzenden Polyvinylacetal wird eine bei einigen Anwendungen erwünschte Viskositätserhöhung der Zubereitungen und eine Erhöhung der Flexibilität, ausgedrückt als Erhöhung der Bruchdehnung bei gleichbleibender Zugfestigkeit der ausgehärteten Massen, erhalten. Für die Erreichung der angestrebten Effekte werden ganz oder teilweise acetalisierte Polyvinylalkohole umgesetzt, wobei die Acetalisierung mit Formaldehyd oder Butyraldehyd zu den bevorzugt eingesetzten Polyvinylacetalen führt.

Ein Restgehalt an Polyvinylalkohol von 5 bis 40 Masseprozent hat sich als zweckmäßig erwiesen. Die Polyvinylacetale werden in Konzentrationen bis zu 50 Masseprozent und bevorzugt 1 bis 20 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtzubereitung, verwendet.

Eine wesentlich bessere Ausnutzung der eingestrahlichten Energie wird durch die Absorption der Photoinitiatoren im sichtbaren Bereich erreicht, da die längerwelligen Anteile des Lichtes in geringerem Ausmaß von dem durch Polymerisation entstehenden Kunststoff absorbiert werden.

55 Dadurch sind mit den erfindungsgemäßen Massen Schichtstärken der Kleb- oder Vergußschicht erreichbar, wie sie mit im UV-Licht absorbierenden Zubereitungen nicht zu erzielen sind. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen bis zu einem erstaunlich hohen Grad mit Füllstoffen und/oder Farbstoffen versehen werden und härten auch in dieser Modifikation noch sicher aus.

Als Modifikatoren entsprechend Bestandteil (F) werden Füllstoffe, wie beispielsweise Quarzmehl, Silikate, Glas-

mehl, Farbstoffe und Pigmente, wie beispielsweise Sudanrot und Titanweiß, Stabilisatoren, wie beispielsweise gehin-
derte Phenole und gehinderte Amine, Phosphite und Thioether oder Triazine eingesetzt.

Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin, Ethylendiamintetraessig-
säurederivaten und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich. Die Massen können weiterhin Thixo-
tropiermittel, wie ggfs. oberflächenmodifizierte feindisperse Kieselsäuren und Verdickungsmittel, wie gelöste
hochpolymere Verbindungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Massen können sowohl als einkomponentige Zubereitungen als auch in zwei Teilzuberei-
tungen formuliert werden, wobei die erste Teilzubereitung die Komponente (A) und die zweite Teilzubereitung die Kom-
ponente (C) enthält und die Gesamtmenge der Komponenten (B), (D), (E) und (F) in einer der beiden Teilzubereitungen
enthalten oder auf beide Teilzubereitungen verteilt ist, wobei die zweite Teilzubereitung durch Bestrahlung mit Licht
einer Wellenlänge von 280 bis 600 nm aktiviert wird und die Polymerisation eintritt, wenn die beiden Teilzubereitungen
in Kontakt gebracht werden.

Das Mischungsverhältnis der beiden Teilzubereitungen kann in weiten Grenzen variiert werden. Vorzugsweise
arbeitet man mit einem Mischungsverhältnis von 10:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt von 4:1 bis 1:4.

Zur Erzielung einer schnelleren Oberflächenaushärtung kann die aufgetragene gemischte Masse mit Licht einer
Wellenlänge von 280 bis 600 nm bestrahlt werden.

Diese Verarbeitungsvariante der erfindungsgemäßen Massen ist beispielsweise beim Verguß größerer Teile, ver-
bunden mit der Anwendung von erheblichen Volumina der Vergußmassen, von Vorteil.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharzmassen kann in der dem Fachmann an sich bekannten Weise
erfolgen.

Mit besonderem Vorteil kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Epoxidharzmassen nach einem zweistufigen
Verfahren erfolgen, bei dem in der ersten Stufe eine homogene Vormischung aller Bestandteile, mit Ausnahme der
Photoinitiatoren, aber einschließlich der als Komponente (F) gegebenenfalls zugesetzten Modifikatoren wie Pigmente,
Füllstoffe oder Thixotropiermittel, erfolgt. In einer zweiten Stufe wird unter Ausschluß von Licht die Zugabe der Photo-
initiatoren, ggf. in einem geeigneten Lösemittel, zur homogenisierten Vormischung und nach vollständiger Einmischung
dieser Komponente die Abfüllung der so erhaltenen verarbeitungsfähigen Epoxidharzmasse in lichtundurchlässige
Behälter realisiert.

Die erfindungsgemäßen lichtinitiiert kationisch härtenden, dauerflexiblen Epoxidharzmassen werden vorzugsweise
zum Verkleben, Vergießen, Abdichten und Beschichten von Substraten verwendet. Die Massen eignen sich besonders
zum Verkleben von Metallen und elektronischen Bauteilen, zum Bestücken von Leiterplatten sowie als Gießharze in der
Elektrotechnik und zum Vergießen elektronischer Bauelemente.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen weiter erläutert:

Beispiele 1 - 12

In einer Glasapparatur, ausgerüstet mit Zulauf, Feststoffeintrag, Be- und Entlüftung, Bdenabgang und einem
Rührwerk, werden die cycloaliphatische Epoxidverbindungen der Komponente (A) vorgelegt, unter ständigem Rühren
die flüssigen Komponenten der Masse zugegeben, und anschließend die Feststoffe portionsweise eingebracht. Die
Homogenisierung der Mischung erfolgt durch 30-minütiges Rühren. Die so erhaltene Masse wird mit den Photoinitiatoren
(Komponente C) versetzt, und die Mischung durch Rühren eine Stunde lang nachhomogenisiert. Die Abfüllung
erfolgt unter Lichtausschluß in lichtundurchlässige Behälter.

Die Zusammenstellung der Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Zubereitungen ist in Tabelle 1 enthal-
ten.

Eine Aufstellung der erreichten Eigenschaften enthält Tabelle 2, die Bestimmungsmethoden dieser Eigenschaften
sind nachfolgend beschrieben.

Ausprüfung der Massen

Für die Ausprüfung der Massen wurden folgende Methbden herangezogen:

1. Druckscherfestigkeit

Es wurden Glasprüfkörper der Abmessungen 20 x 20 x 5 mm verwendet. Die Masse wurde in einer Schicht von
etwa 100 µm auf einen Prüfkörper aufgetragen, die beiden Glaskörper gefügt und die Verbindung mittels der Lampe
Delolux 03 (Fa. Delo Industrieklebstoffe, Landsberg/Lech) eine Minute belichtet. Nach der Belichtung wurde die Verbind-
ung 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Prüfung der Druckscherfestigkeit erfolgte bei 23°C mit einem
Zwick-Universal-Prüfgerät bei einer Deformationsgeschwindigkeit von 10 mm/Min.

2. Zugfestigkeit

An Zugfestigkeitsprüfkörpern der Abmessungen 25 x 6 x 2 mm (Schulterstäbchen; Meßstrecke: 10 x 2 x 2 mm) wurden die Zugfestigkeit und die Reißdehnung mittels der Zwick-Universal-Prüfmaschine mit einer Deformationsgeschwindigkeit von 10 mm/Min. bei 23°C bestimmt. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch Belichtung der in Formen eingegossenen Massen unter der Lampe Delolux 03 (je eine Minute Vorder- und Rückseite) und darauffolgende Lagerung über 24 Stunden bei Raumtemperatur.

3. Reißdehnung nach thermischer Nachhärtung

Zur Bestimmung des Effektes der thermischen Nachhärtung wurden die Zugfestigkeitsprüfkörper nach Belichtung und 24-stündiger Lagerung bei Raumtemperatur 100 Stunden bei 85°C im Umlufttrockenschrank nachgehärtet. Danach wurden, wie unter 2. beschrieben, die Zugfestigkeit und die Reißdehnung bei 23°C bestimmt.

4. Klimawechselfest

Es werden 1 Minute belichtete und 24 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln ausgehärtete Prüfkörperpaare (20 x 20 x 5 mm) vier Wochen lang unter nachfolgend beschriebenen Bedingungen eingelagert und nach 48 Stunden Lagerung im Normalklima die Druckscherfestigkeit bestimmt.

Bedingungen für einen Zyklus:

4 Stunden: Kondenswasserprüfklima
(40°C bei 98% relativer Luftfeuchtigkeit)

4 Stunden: Normalklima
(23°C bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit)

3 Stunden: Aufheizen auf 100°C bei nicht geregelter Luftfeuchtigkeit

4 Stunden: 100°C

3 Stunden: Abkühlen von 100°C bis -20°C

4 Stunden: -20°C

2 Stunden: Aufheizen auf Normalklima

Dieser Zyklus wurde innerhalb der genannten Prüfzeit 28 mal wiederholt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß den Beispielen 1 bis 12 besitzen eine hohe Reaktivität und erreichen mit relativ kurzen Belichtungszeiten die in Tabelle 2 dargestellten Werte der Zugfestigkeit und Bruchdehnung.

Mit allen Zubereitungen gemäß den Beispielen 1 bis 12 kann bei nur einseitiger Belichtung (eine Minute mit der Lampe Delolux 03) eine Durchhärtung einer mindestens 6 mm starken Schicht erreicht werden, was die Massen für den Einsatz zum Verkleben und Vergießen in dickeren Schichten besonders geeignet macht. Aus dem Vergleich der Bruchdehnungswerte vor und nach der thermischen Nachbehandlung (100 Stunden bei 85°C) wird deutlich, daß die Neigung zur Nachversprödung nur gering ausgeprägt ist und diese erfindungsgemäßen Zubereitungen als "dauerflexibel" angesehen werden können. Sehr gute Druckscherfestigkeitswerte zeigen auch die verklebten Proben aus Aluminium und Polycarbonat nach 4 Wochen im Klimatest.

In diesem Test bei dieser Werkstoffpaarung, die durch große Differenzen in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Werkstoffe charakterisiert ist, versagen die Verklebungen mit den Zubereitungen nach dem Stand der Technik.

Die guten Ergebnisse mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in hohem Maße auf ihre Dauerflexibilität zurückzuführen.

Tabelle 1

Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Zubereitungen

Komponente	Beispiele - Nr. Massetelle in Prozent											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A - 3,4-Epoxydicyclohexylmethyl- 3,4-epoxydicyclohexyl- carboxylat - 3,4-Epoxyethyltrimethoxysilan	58,1	39,3	48,5	57,8	55,2	40,5	33,9	40,7	35,0	47,3	50,1	30,4
B - Polycaprolactonol, Molmasse 530 - Polycarbonatdiol, Molmasse 510 - Polyesterdiol, Molmasse 2800 - Polybutadiendiol, Molmasse 1300 - Polybutadiendiol, Molmasse 1500 mit mittelständigen Epoxygruppen, Epoxyäqui- valentmasse 460	0,2	1,1	0,9	1,0	0,8	0,7	1,0	1,0	1,6	1,2	0,4	0,9
C - Ferrocenium- Hexafluoroantimonat - Ferrocenium- Tetrakis-pentafluorophenyl- borat	35,8	45,7	-	-	20,0	-	46,7	-	-	-	-	-
D - Cumolhydroperoxid (80%ig in Cumol) - Tertiärbutylperbenzoat	-	-	45,0	34,6	20,0	41,2	-	50,3	40,5	45,2	-	63,5
E - Polyvinylbutyral mit einer Molmasse von 30.000 g/mol und einem Polyvinyl- alkoholgehalt von 19 % - Polyvinylformal mit einer Molmasse von 80.000 und einem Polyvinylalkoholgehalt von 6 %	0,8	0,7	0,5	1,0	0,8	-	0,8	0,8	-	0,8	0,8	0,9
F - Aerosil R 202 - Quarzguamehi, 5 Mikrometer - Trisärylsulfonium- Hexafluoroantimonat (50%ig in Propylencarbonat)	-	-	-	-	-	0,5	-	-	0,6	-	-	-

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2

Ermittelte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zubereitungen

Eigenschaft	Beispiele - Nr.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zugfestigkeit / N/mm ² nach 24 h Lagerung bei 23 °C	25,9	16,5	11,2	13,2	19,4	20,0	2,4	14,1	7,9	16,1	22,1	13,7
Bruchdehnung / % nach 24 h Lagerung bei 23 °C	60	104	110	60	93	70	166	103	36	28	16	34
Zugfestigkeit / N/mm ² nach 100 h Lagerung bei 85 °C	32,1	16,6	18,0	28	29,1	28,0	6,2	21,6	7,7	20,8	24,6	14,6
Bruchdehnung / % nach 100 h Lagerung bei 85 °C	49	95	89	34	53	54	162	79	22	16	14	17
Druckscherfestigkeit Glas/Glas nach 24 h Lagerung bei 23 °C / N/mm ²	17,3	17,7	14,2	14,0	14,7	19,7	4,8	14,7	11,0	12,5	14,1	10,2
Druckscherfestigkeit Polycarbonat/Polycarbonat nach 24 h Lagerung bei 23 °C / N/mm ²	14,2	9,8	11,7	11,2	12,0	12,3	4,5	12,0	8,3	10,3	15,0	8,5
Druckscherfestigkeit Polycarbonat/Aluminium nach 24 h Lagerung bei 23 °C unf 4 Wochen Klimatest	7,0	4,7	6,7	5,0	7,6	7,1	3,9	6,7	6,8	7,1	4,4	6,2

EP 0 764 690 A2

teile von Polybutadiendiolen mit Molmassen von 500 bis 5000 g/mol und Hydroxylgruppen-Äquivalentmassen von 150 bis 2000 enthält.

- 5
10. Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polybutadiendiole partiell epoxidiert sind und Epoxy-Äquivalentmassen von 250 bis 600 besitzen.
11. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (C) 0,01 bis 2 Mas-
seteile eines Ferroceniumhexafluoroantimonates oder Ferroceniumtetrakis-pentafluorophenyl-borates enthält.
- 10 12. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (E) 0,5 bis 40 Mas-
seteile eines zumindest partiell acetalisierten Polyvinylalkohols mit einem Rest an nicht verseiften Vinylacetat-Ein-
heiten von 0,5 bis 10 % und Hydroxylgruppen-Äquivalentmassen von 80 bis 1200 enthält.
- 15 13. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (F) 0,01 bis 3 Mas-
seteile von Photoinitiatoren enthalten, die unter Einwirkung von UV-Licht einer Wellenlänge von 250 bis 380 nm
Brönstedsäuren oder Lewissäuren und/oder Radikale bilden.
- 20 14. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Bestandteile auf zwei Teilzuberei-
tungen aufgeteilt sind, wobei die eine Teilzubereitung die Komponente (A), die andere Teilzubereitung die Kompo-
nente (C) enthält und die Gesamtmenge der Komponenten (B), (D), (E) und (F) in einer der beiden
Teilzubereitungen enthalten oder auf beide Teilzubereitungen verteilt ist.
- 25 15. Verwendung der lichtinitiiert kationisch härtenden, dauerflexiblen Epoxidharzmasse gemäß einem der Ansprüche
1 bis 14 für das Verkleben, Vergießen, Abdichten und Beschichten von Substraten.

30

35

40

45

50

55